Über Umwandlungsprodukte des 2,6-Dimethyl-thiochromanons, 6-Methyl-thiochromanons und 6-Methyl-chromanons

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Ernst Sommermeyer

aus Groß-Kubbelkow (Rügen)

Marburg 1927

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

1927

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 5. Januar 1926

Referent: Privatdozent Dr. F. Krollpfeiffer
Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Februar 1926

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

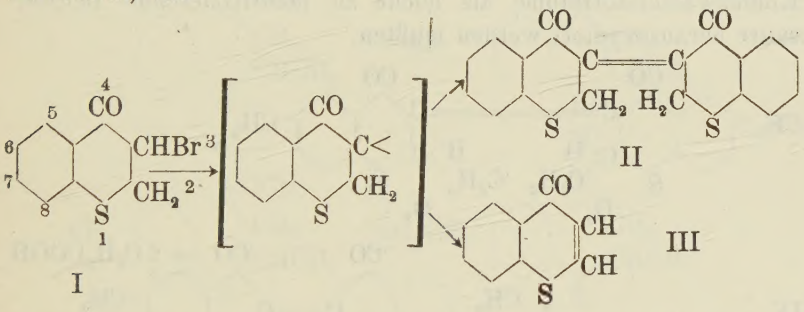
Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556026_0083

Theoretischer Teil.

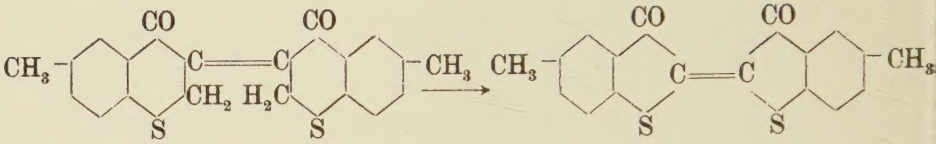
Bei seinen Studien über die Bildung von dimolekularen Dithiochromanolenen (II) neben Thiochromonen (III) aus 3-Brom-thiochromanonen (I) konnte E. Schlumbohm[1]) feststellen, daß



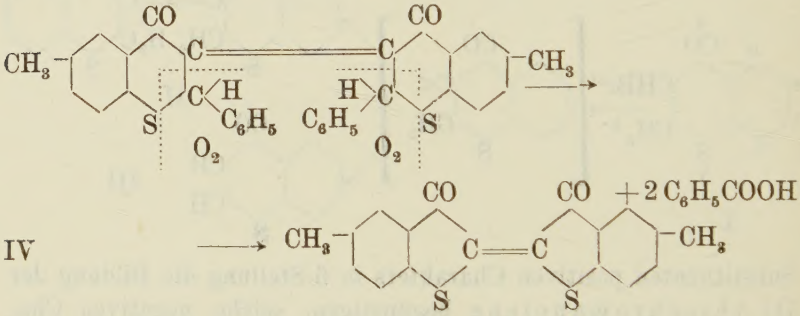
I

Substituenten positiven Charakters in 6-Stellung die Bildung der Di-thiochromanolene begünstigen, solche negativen Charakters die Bildung dimolekularer Produkte verhindern. Offen war noch die Frage nach dem Einfluß von Substituenten in 2-Stellung. Dieser Frage kam vor der Konstitutionsaufklärung der nach Beobachtungen von H. Schultze[2]) unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure aus den Di-thiochromanolenen entstehenden Küpenfarbstoffe insofern besondere Bedeutung zu, als man diese Farbstoffe zunächst als zur Thioindigogruppe gehörig betrachtete. Unter dieser Voraussetzung mußten also durch konzentrierte Schwefelsäure die Kohlenstoffatome in 2- und 2'-Stellung der Dithiochromanolene herausoxydiert werden.

[1]) Dissertation Marburg 1924.
[2]) Dissertation Marburg 1924.



Daß es sich hierbei sicherlich um eine Oxydation handelte, ging ja aus dem Auftreten von Schwefeldioxyd hervor. Es war nun beabsichtigt, das Herausoxydieren der Kohlenstoffatome in 2- und 2'-Stellung durch Versuche mit dem Dithiochromanolen aus dem 3-Brom-6-methyl-thioflavanon (IV) zu beweisen, da in diesem Falle ja die beiden phenylsubstituierten Kohlenwasserstoffatome als leicht zu identifizierende Benzoësäure herausoxydiert werden mußten.

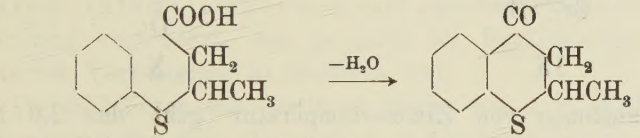


Da nun aber die Möglichkeit der Entstehung des Dithiochromanolens aus dem 3-Brom-6-methyl-thioflavanon aus sterischen Gründen wegen der Raumerfüllung der in 2-Stellung befindlichen Phenylgruppe wenig wahrscheinlich war, versuchte ich zunächst zu dem in 2,2'-Stellung methylsubstituierten 2.2',6.6'-Tetramethyl-3.3'-dithiochromanolen zu gelangen.

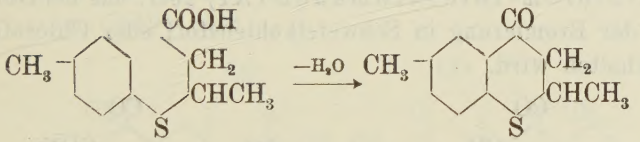
Zu diesem Zweck war die Darstellung in 2-Stellung methylsubstituierter Thiochromanone erforderlich. Analog dem von Krollpfeiffer und Schultze[3]) für die Synthese im Heteroring unsubstituierter Thiochromanone angegebenen Verfahren, Ringschluß von β-Arylmerkaptopropion-

[3]) B. 56, 1822 (1923).

säuren mit konzentrierter Schwefelsäure, gewann man diese aus β-Arylmerkaptobuttersäuren. Die nach der Vorschrift von Cloves[4]) durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Crotonsäure erhaltene β-Chlorbuttersäure führte man durch Kuppeln in alkalischer Lösung mit Thiophenol und p-Thiokresol in β-[Phenyl-merkapto-]-buttersäure (V) und in β-[p-Tolyl-merkapto-]-buttersäure (VII) über. Aus diesen Säuren entstanden dann durch die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure das 2-Methyl-thiochromanon (VI) und das 2,6-Dimethyl-thiochromanon (VIII).



V VI

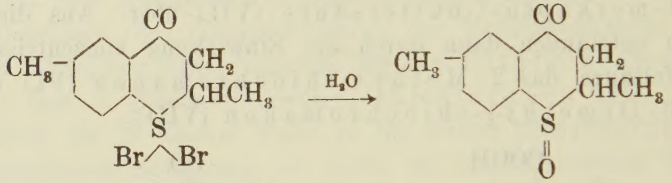


VII VIII

Bei der Bromierung des in Eisessig gelösten 2,6-Dimethyl-thiochromanons in der Kälte erhält man als Zwischenprodukt das 2,6-Dimethyl-thiochromanon-perbromid (IX) in gut ausgebildeten Kristallen von der Farbe des roten Phosphors, was bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder Chloroform als Lösungsmittel im Gegensatz zu den Verhältnissen bei den im Heteroring unsubstituierten Thiochromanonen nicht möglich ist. Die Hoffnung, dem 2,6-Dimethyl-thiochromanon-perbromid würde ähnlich wie dem von v. Auwers beschriebenen Zwischenprodukt bei der Bromierung des 2,6-Dimethyl-chromanons eine größere Beständigkeit zukommen, hat sich nicht bestätigt. Das 2,6-Dimethyl-thiochromanon-perbromid

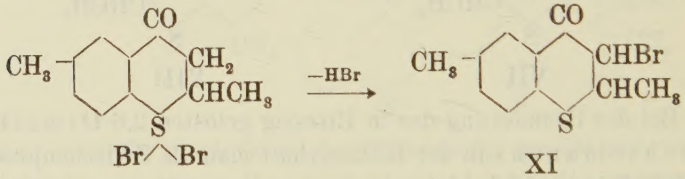
[4]) A. 319, 357 (1901).

ist eher noch unbeständiger als das 6-Methyl-thiochromanon-perbromid. Infolgedessen war die analytische Untersuchung dieses Produktes nicht möglich. Man mußte sich auch in diesem Falle mit der Überführung in das 2,6-Dimethyl-thiochromanon-sulfoxyd (X) durch Zersetzen mit Wasser begnügen.



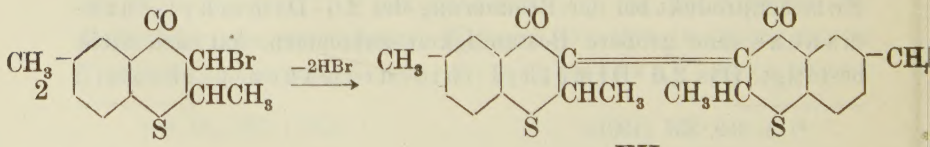
IX X

Beim Annehmen von Zimmertemperatur geht das 2,6-Dimethyl-thiochromanon-perbromid in das 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon (XI) über, das bei Durchführung der Bromierung in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform direkt erhalten wird.



XI

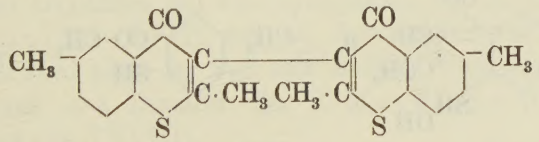
Als man nun die Lösung des 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanons in Eisessig zwecks Überführung in das entsprechende 2.2′,6.6′-Tetramethyl-di-thiochromanolen (XII) in der üblichen Weise mit wasserfreiem Natriumacetat behandelte, entstand leider keine Spur des erwarteten bimolekularen Produktes (XII).



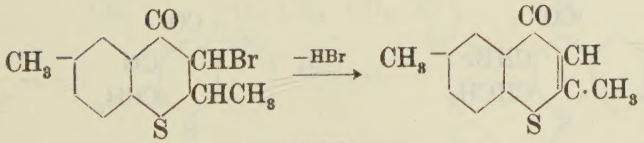
XII

Inzwischen hatte Schlumbohm[5]) die Konstitution der fraglichen Küpenfarbstoffe durch Darstellung aus den Di-thiochromanolendibromiden mittels Bromwasserstoffabspaltung als Di-thiochromone sicherstellen können. Ich versuchte deshalb eventuell gebildete geringe Mengen des 2.2',6.6'-Tetramethyl-dithiochromanolens in den oben erwähnten Schmieren durch aufeinanderfolgende Behandlung derselben mit Brom und Pyridin als sicherlich leichter zu isolierendes 2.2',6.6'-Tetramethyl-di-thiochromon (XIII) nachzuweisen, aber ebenfalls ohne Erfolg. Die Bildung dimolekularer Produkte aus 3-Brom-thiochromanonen wird also durch Substituenten in 2-Stellung verhindert, was ja auch bei Berücksichtigung der sterischen Verhältnisse zu erwarten war.

Durch Kochen mit tertiären Basen wie z. B. N-Dimethylanilin ging das 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon unter Bromwasserstoffabspaltung in das 2,6-Dimethyl-thiochromon (XIV) über.



XIII

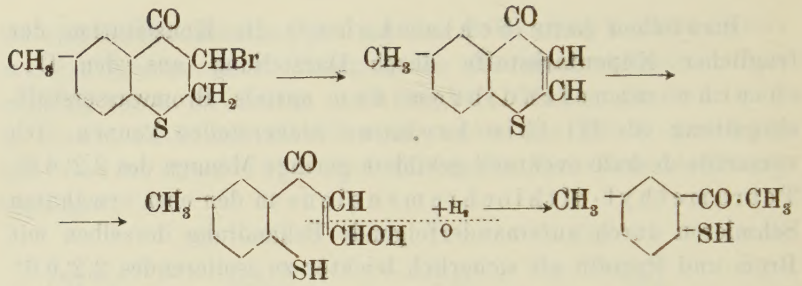


XIV

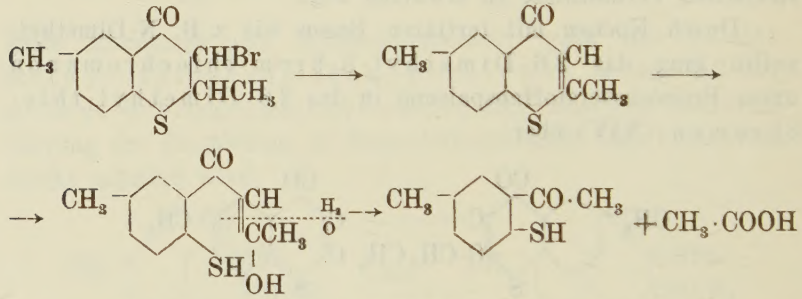
Bei der Einwirkung von alkoholisch wäßrigem Alkali auf das 6-Methyl-3-brom-thiochromanon war das intermediär entstehende Oxymethylen (bzw. Formyl-)-o-aceto-p-thiokresol in Ameisensäure und o-Aceto-p-thiokresol gespalten worden.

---

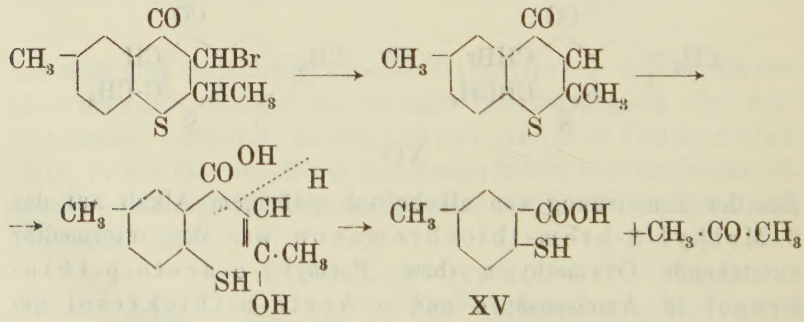
[5]) a. a. O.



Beim 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon sollte man unter gleichen Umständen bei analogem Verlauf der Reaktion als Spaltstück neben o-Aceto-p-thiokresol Essigsäure erwarten. Das war aber nicht der Fall,



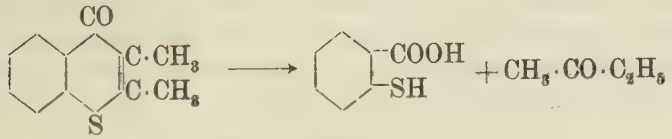
vielmehr verlief die Spaltung im Sinne nachstehenden Schemas:



Hierbei erhielt man also 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure (XV) und Aceton als Spaltstücke. Das letztere konnte

durch sein charakteristisches p-Nitrophenylhydrazon identifiziert werden.

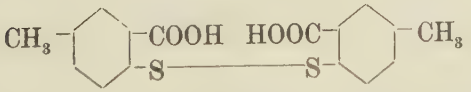
Es ist also hier eine ähnliche Aufspaltung erfolgt, wie sie schon Simonis und Elias[6]) beim 2,3-Dimethyl-thiochromon beobachteten. Sie erhielten in ihrem Falle Thiosalicylsäure (XVI) und Methyl-äthylketon. o-Aceto-p-thio-



XVI

kresol war in dem von mir untersuchten Falle auch nicht in geringer Menge neben der 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure entstanden; denn in der nach Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf zurückbleibenden, von etwas 2,6-Dimethyl-thiochromon filtrierten klaren alkalisch wäßrigen Lösung fiel bei der Oxydation mit Ferricyankalium kein in Alkali unlösliches Disulfid (XVII), was bei Anwesenheit von o-Aceto-p-thiokresol hätte der Fall sein müssen. Erst beim Ansäuern erhielt man das Disulfid der 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure (XVIII).

XVII



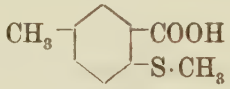
XVIII

Zur Nachprüfung, ob bei der von Schultze beschriebenen Spaltung des 6-Methyl-3-brom-thiochromanons mit alkoholisch wäßrigem Alkali neben dem o-Aceto-p-thiokresol

[6]) B. 49, 771 (1917).

auch 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure entsteht, oxydierte man die alkalische Lösung nach Abtreiben des Alkohols mit Ferricyankalium. Im alkalischen Filtrat vom ausgeschiedenen Disulfid des o-Aceto-p-Thiokresols fiel beim Ansäuern keine Spur Disulfid der 2Merkapto-5-methyl-benzoësäure aus.

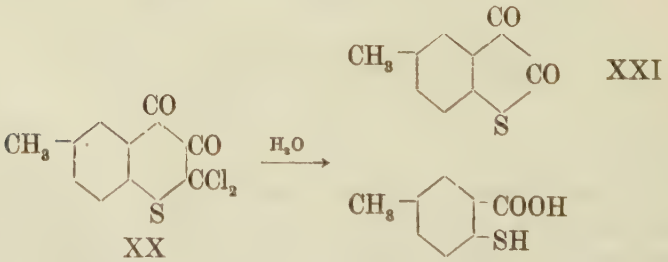
Zur weiteren Charakterisierung der 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure stellte man noch aus ihr durch Methylierung mit Dimethylsulfat die 2-Thiomethoxy-5-methyl-benzoësäure (XIX) her.



XIX

Einzelne Ergebnisse meiner Arbeit mußten zur Wahrung der Unabhängigkeit von F. Arndt und der Priorität schon kürzlich veröffentlicht werden[7]). Hierbei zeigte sich, daß F. Arndt in einer nach Übereinkunft gleichzeitig erschienenen Arbeit[8]) als 3-Methyl-6-merkapto-benzoësäure eine Säure von ganz anderen Eigenschaften als die von mir erhaltene 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure beschreibt, obwohl beide Säuren ihrer Entstehung nach identisch sein müßten.

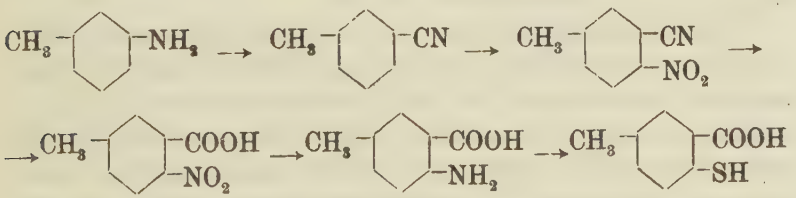
F. Arndt erhält seine Säure durch Wasserzersetzung des 2,2-Dichlor-6-methyl-thiochromonols (XX) neben 5-Methyl-thionaphthenchinon (XXI).



XX XXI

[7]) B. 58, 1668 (1925).
[8]) B. 58, 1632 (1925).

Die Nacharbeitung der Arndtschen Versuche hat die großen Unterschiede im Verhalten beider Säuren bestätigt. Die von mir gewonnene Säure schmilzt bei 155—157° und wird in alkoholisch wäßriger Lösung wie die bekannte unsubstituierte Thiosalicylsäure durch Ferrichlorid vorübergehend blau gefärbt, in Soda löst sie sich farblos in der Kälte spielend. Die entsprechende Methyläthersäure schmilzt bei 140—141°. Die Arndtsche Säure schmilzt erst bei 224°. Die alkoholisch wäßrige Lösung wird durch Ferrichlorid dauernd blaugrün gefärbt, in wäßriger Soda erfolgt bei nicht zu hoher Konzentration nur in fein suspendiertem Zustand Lösung. Die entsprechende Methyläthersäure schmilzt bei 134°. Daß in der von mir beschriebenen Säure wirklich die 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure vorliegt, konnte durch die Synthese aus m-Toluidin bewiesen werden. Nach W. Findeklee[9]) geht das m-Tolunitril bei der Nitrierung in das 2-Nitro-5-methyl-benzonitril über.

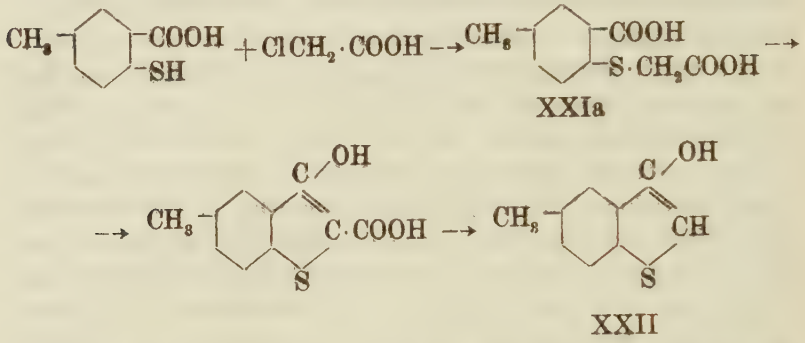


Die hieraus gewonnene 2-Amido-5-methyl-benzoësäure konnte ich über die Diazoverbindung und über die entsprechende Sulfinsäure in die 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure überführen, die in allen Eigenschaften mit der von mir bei der Spaltung des 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanons übereinstimmt.

Ferner konnte ich die von mir als Spaltprodukt erhaltene Säure durch Überführung in das von v. Auwers und Arndt[10]) beschriebene 5-Methyl-3-oxythionaphthen (XXII) cha-

[9]) B. 38, 3544 (1905).
[10]) B. 42, 545 (1909).

rakterisieren, woraus ebenfalls ihre Konstitution als 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure folgt.



XXIa

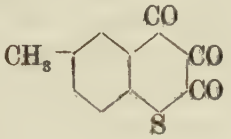
XXII

Zu diesem Zweck kuppelte man in der üblichen Weise mit Chloressigsäure zur p-Tolyl-thioglykol-o-carbonsäure (XXIa), aus der man durch Alkalischmelze das bekannte 5-Methyl-3-oxythionaphthen gewann.

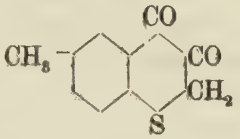
Um zu entscheiden, ob in dem von Arndt erhaltenen Produkt überhaupt eine homologe Thiosalicylsäure vorliegen kann, versuchte man zunächst die Oxydation zur entsprechenden Disulfidsäure mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Hierbei konnte keine wohlcharakterisierte Disulfidsäure erhalten werden, wohl aber beobachtete man hierbei das Entweichen von Kohlenoxyd. Hieraus und aus dem Umstand, daß die Alkalischmelze des Arndtschen Abbauproduktes 5-Methyl-3-oxythionaphthenchinon lieferte, geht ohne weiteres hervor, daß Arndt keine homologe Thiosalicylsäure, sondern eine Verbindung mit mehr Kohlenstoffatomen in Händen gehabt hat. Die analytische Nachprüfung des Arndtschen Produktes bestätigte dies. Statt dem von Arndt angegebenen Schwefelgehalt 19,1% enthält das Produkt in Wirklichkeit nur 15,6%, welcher Wert einem 6-Methyl-2,3,4-triketo-thiochroman (XXIII) entspricht.

Verbrennungen lieferten zwar stimmende Kohlenstoffwerte, fielen aber für den Wasserstoff zu hoch aus. Das Gesamtergebnis

der Elementaranalyse stimmt ungefähr auf ein 6-Methyl-thiochromonolsulfoxyd (XXIIIa), dessen Bildung aber,



XXIII



XXIIIa

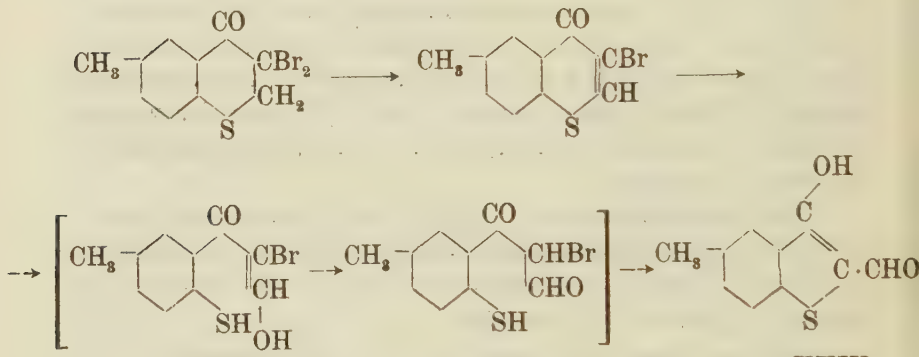
wenn man nicht auch die Konstitution des 2,2-Dichlor-6-Methyl-thiochromonols in Zweifel ziehen will, kaum verständlich ist. Auch konnte ein derartiges Sulfoxyd durch Oxydieren des 6-Methyl-thiochromonols mit Wasserstoffsuperoxyd nicht erhalten werden. Die Aufklärung der wahren Natur des fraglichen Produktes bleibt also noch künftigen Untersuchungen überlassen.

Bei der Alkalischmelze des Kupplungsproduktes der Arndtschen Säure mit Chloressigsäure entstand keine Spur 5-Methyloxy-3-thionaphthen, sondern lediglich 2-Merkapto-5-methyl-thiosalicylsäure.

Nachdem somit die Natur des aus 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanons erhaltenen Abbauproduktes als 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure absolut sichergestellt und das Vorliegen einer homologen Thiosalicylsäure in dem Arndtschen Abbauprodukt ausgeschlossen ist, wird wegen der bestehenden Vereinbarungen mit Herrn Arndt diesem die Konstitutionsaufklärung des Abbauproduktes aus 2,2-Dichlor-thiochromonol überlassen. Bei diesen Arbeiten wird es sich empfehlen, das beschriebene 2,2-Dichlor-thiochromanol auf seine Einheitlichkeit zu prüfen.

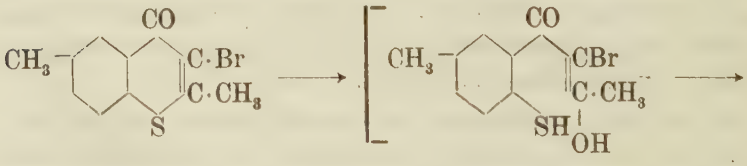
In ganz anderer Richtung verläuft die Spaltung des 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanons bei Ausschluß von Wasser und Anwendung von Natriumäthylat. Man erhält hierbei teilweise säurelösliche Produkte, die in Alkohol blaue, stark rot

fluoreszierende Lösungen bilden. Da sich die Produkte jedoch nicht reinigen ließen, verzichtete man vorläufig auf nähere Untersuchung. Dieses soll später ausgehend von einem hierbei erhaltenen blauen Perchlorat durchgeführt werden. Die gleichen Verhältnisse beobachtete man auch bei der Spaltung des 2,6-Dimethyl-thiochromons mit Natriumäthylat. Durch Einwirkung von Natriumäthylat auf im Heteroring unsubstituierte 3,3-Dibrom-thiochromanone und 3-Brom-thiochromone erhielt Schultze[11]) 3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyde (z.B. XXIV).

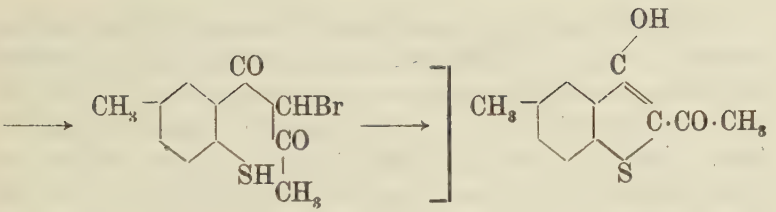


XXIV

Bei analogem Verlauf der Spaltung mußte der Äthylatabbau des 2,6-Dimethyl-3,3-dibrom-thiochromanons bzw. des 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromons zum 2-Acetyl-3-oxythionaphthen (XXV) führen.



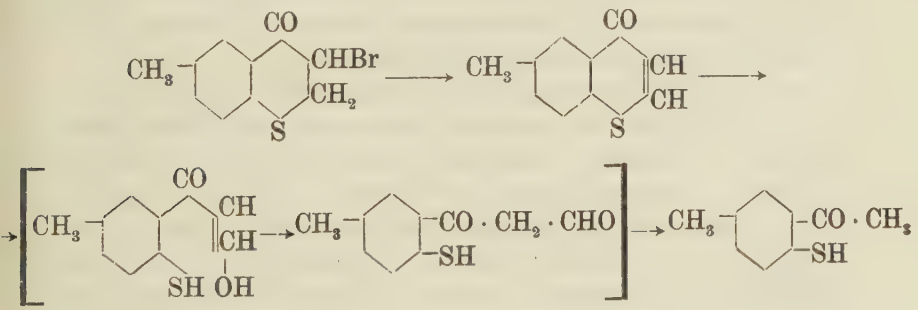
[11]) a.a.O.



XXV

Das bei der Umsetzung erhaltene Produkt hatte sehr schlechte Eigenschaften und war nicht das erwartete 5-Methyl-3-oxy-2-acetyl-thionaphthen, das man, selbst wenn es in Spuren entstanden wäre, an der charakteristischen olivgrünen Färbung mit Eisenchlorid hätte erkennen können. Aus diesem Grunde wurde vorläufig von der weiteren Untersuchung dieses Reaktionsverlaufes abgesehen.

Nach Untersuchungen von H. Schultze[12]) geht das 6-Methyl-3-brom-thiochromanon beim Behandeln mit alkoholisch wäßrigem Alkali über das 6-Methyl-thiochromon in das o-Aceto-p-thiokresol über.



Lag letzteres schon in der nach Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf hinterbleibenden orangefarbenen alkalischen Lösung, aus der es nach Ansäuern durch Abtreiben mit Wasserdampf erhalten wird, vor, so mußte die Behandlung dieser Lösung mit Dimethylsulfat den o-Aceto-p-thiokresol-methyläther liefern.

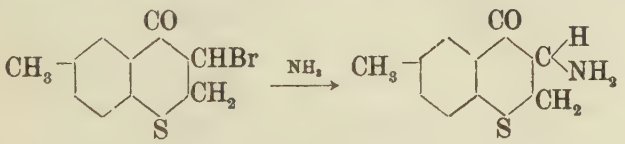
[12]) Dissertation Marburg 1924.

Bei Durchführung solcher Methylierungsversuche erhielt man keinen o-Aceto-p-thiokresol-methyläther, sondern ein konstant siedendes farbloses, nicht erstarrendes Öl vom Geruch des Dimethylanilins. Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol nach der kryoskopischen Methode lieferten Werte von 175—176. Bei der Elementaranalyse ergaben sich für Sauerstoff lediglich Werte von 3,5%, woraus unter Berücksichtigung des für das Molekulargewicht erhaltenen Wertes folgt, daß keine einheitliche reine Substanz vorliegt. Mit Semicarbazid wurde kein Semicarbazon ausgeschieden, erst aus dem mit konzentrierter Schwefelsäure behandelten Öl, wodurch der Schwefelgehalt von 19,5% auf 12,4% sinkt, erhält man geringe Spuren von Semicarbazon des o-Aceto-p-thiokresol-methyläthers. Um dem Öl eventuell beigemengte Anlagerungsprodukte von Dimethylsulfat, wie sie v. Auwers und Arndt[13]) bei Thiophenoläthern beobachteten, zu zerstören, destillierte man das Öl über feuchtem Natronkalk, ohne daß hierbei eine Veränderung eintrat. Nachdem trotz mehrfacher Bemühungen die Isolierung eines einheitlichen Produktes aus dem beschriebenen Öl nicht gelungen war, wurden diese Untersuchungen, ohne die gewünschte Aufklärung gebracht zu haben, abgebrochen.

Zur Vervollständigung der über das Verhalten der 3-Brom-thiochromanone gegenüber halogenwasserstoffabspaltenden Mitteln vorliegenden Beobachtungen untersuchte man die Einwirkung von Ammoniak auf das 6-Methyl-3-brom-thiochromanon. Beim Kochen der alkoholischen Lösung des 6-Methyl-3-brom-thiochromanons unter Zusatz von konzentriertem wäßrigen Ammoniak entsteht lediglich unter Bromwasserstoffabspaltung das 6-Methyl-thiochromon. Löst man aber das 6-Methyl-3-brom-thiochromanon in absolutem Alkohol und sättigt mit trockenem gasförmigen Ammoniak, so entsteht sowohl in der Kälte als auch beim Kochen unter Austritt von Bromwasserstoff durch Eintritt der Amido-

[13]) B. 42, 2713 (1909).

gruppe in 3-Stellung des Moleküls das 6-Methyl-3-amino-thiochromanon (XXVI).



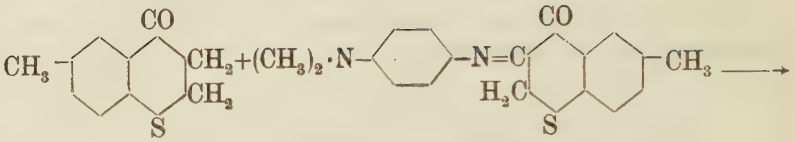
XXVI

Versuche, durch Anlagerung von Ammoniak an das 6-Methyl-thiochromon zum 6-Methyl-3-amino-thiochromanon zu gelangen, verliefen ergebnislos. Kochen mit absolut alkoholischem Ammoniak läßt das 6-Methyl-thiochromon unverändert. Das 6-Methyl-3-amino-thiochromanon geht unter Ammoniakabspaltung leicht in das 6-Methyl-thiochromon über, so z. B. beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, beim Behandeln mit Säuren und bei Acetylierungsversuchen. In der Sauerstoffreihe konnte das dem 6-Methyl-3-brom-chromanon entsprechende 6-Methyl-3-amino-chromanon nicht erhalten werden, wodurch Zweifel an der Konstitution des von G. Wittig beschriebenen 2,8-Dimethyl-3-amino-chromanons auftauchten. Die weiteren Untersuchungen von G. Wittig[14]) haben dann auch gezeigt, daß es sich in seinen Aminoverbindungen nicht um Aminochromanone, sondern um Aminoverbindungen seiner aromatischen o-Oxy-diketone mit offener Seitenkette handelt.

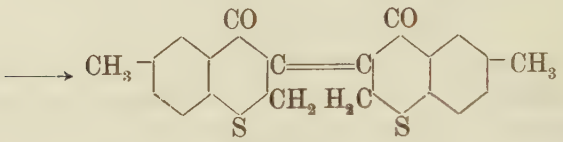
Der Ersatz des Broms im 6-Methyl-3-brom-thiochromanon durch die Nitrilgruppe gelang nicht. Beim Kochen der alkoholischen Lösung des 6-Methyl-3-brom-thiochromanons mit Cyankali entstand unter Bromwasserstoffabspaltung nur 6-Methyl-thiochromon.

Bei Versuchen, das 6,6'-Dimethyl-3,3'-dithiochromanolen (XXVII) durch Kondensation des p-Dimethylamidoanils (XXVIII) vom 6-Methyl-thiochromonol mit dem 6-Methyl-thiochromanon

[14]) Persönliche Mitteilung.



XXVIII

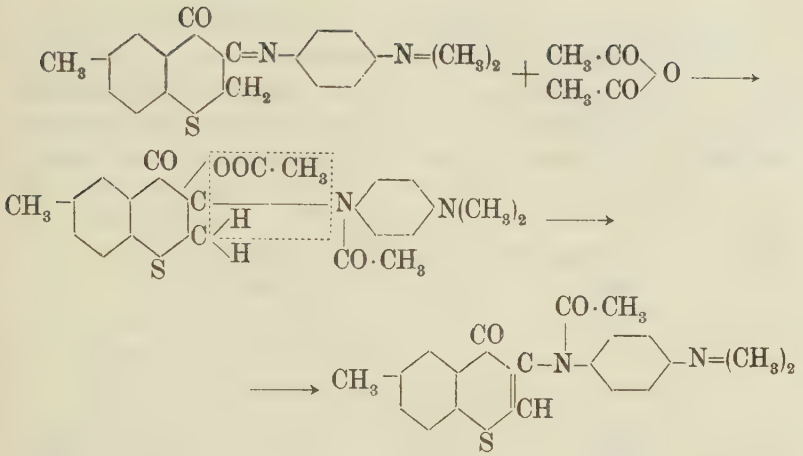


XXVII

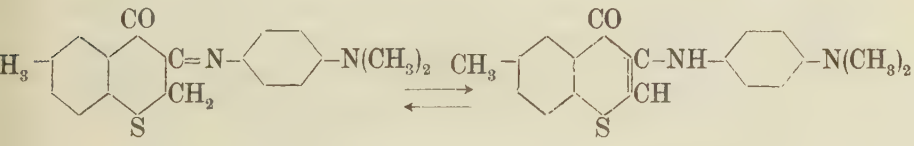
unter Benutzung von Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel aufzubauen, hatte Schlumbohm[15]) ein bei 193° schmelzendes, schwach gelbliches Produkt erhalten, das auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das p-Dimethylamidoanil allein entstand. Zur Entscheidung der Frage, ob das Essigsäureanhydrid bei der Bildung des fraglichen Produktes direkt mit in Reaktion tritt, oder ob es sich hier um die Entstehung von Kondensationsprodukten aus zwei Molekülen des p-Dimethylamidoanils vom 6-Methyl-thiochromonol handelt, ließ ich auf das p-Dimethyl-amidoanil statt Essigsäureanhydrid Propionsäureanhydrid einwirken. Hierbei entstand zwar ein Produkt von ähnlichen Eigenschaften, das sich aber durch den Schmelzpunkt von dem mit Essigsäureanhydrid erhaltenen unterschied. Nachdem durch eine Molekulargewichtsbestimmung noch einwandfrei festgestellt war, daß keine Kondensation von zwei Molekülen stattfindet, konnte es sich hierbei nur um eine Acylierung des p-Dimethyl-amidoanils vom 6-Methyl-thiochromonol handeln. Eine solche Acetylierung kann z. B. in der Weise stattfinden, daß sich in erster Phase das Essigsäureanhydrid an die Kohlenstoff-Stickstoffdoppelbindung addiert und das entstandene Additionsprodukt in zweiter Phase Essigsäure abspaltet,

---

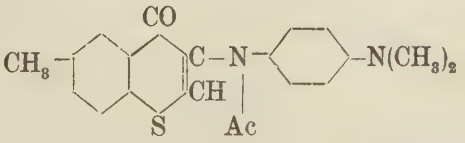
[15]) Dissertation Marburg 1924.



oder aber das p-Dimethyl-amidoanil des 6-Methyl-thiochromonols reagiert in seiner tautomeren Form als 6-Methyl-[N-p-dimethylamido-phenyl-]-3-amino-thiochromon (XXIX) und wird als solches direkt acetyliert. Da die mit Säureanhydriden erhaltenen Acylverbindungen ferner nicht mit Semicarbazid reagieren, durch Verseifung mit konzentrierter Schwefelsäure in das 6-Methyl-thiochromonol und p-Amido-dimethylanilin gespalten werden und farblos sind, kommt ihnen sicherlich die allgemeine Konstitutionsformel XXX zu.

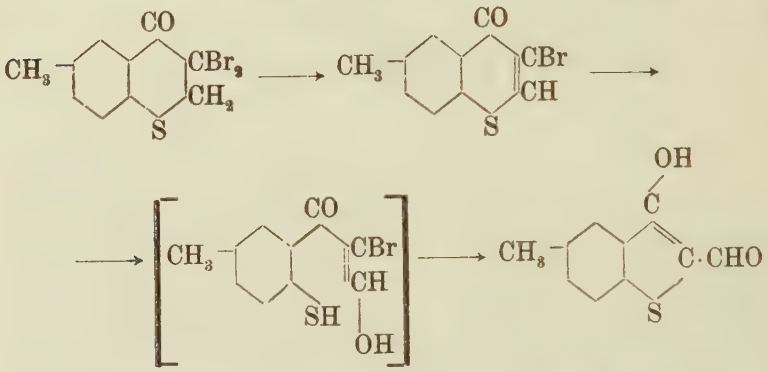


XXIX

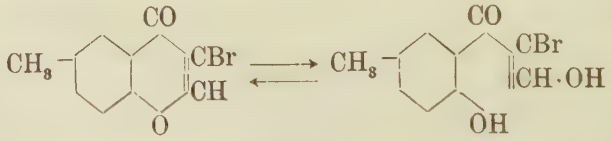


XXX

Als Ergänzung der Untersuchungen von Schultze[16]) über den Übergang von 3,3-Dibrom-thiochromanonen in 3-Oxy-thionaphthenaldehyd-2- war noch das Verhalten des 6-Methyl-3-brom-chromons Äthylat gegenüber aufzuklären. Während das 6-Methyl-3-brom-thiochromon



beim Stehen mit Äthylat in der Kälte in den 6-Methyl-3-oxy-thionaphthenaldehyd übergeht, erhielt Schultze aus dem 6-Methyl-3-brom-chromon unter gleichen Bedingungen ein noch halogenhaltiges Umwandlungsprodukt, dessen Konstitution er wegen Materialmangel nicht aufklären konnte. Das 6-Methyl-chromanon ist, infolge wesentlich schlechterer Ausbeuten, schwieriger zugänglich als das gleiche Derivat der Thioreihe, wodurch die Untersuchungen erschwert sind. Machte die elementaranalytische Untersuchung dieses Produktes das Vorliegen der in der Thioreihe nicht zugänglichen bromhaltigen Oxymethylenverbindung (XXXI) schon wahrscheinlich,



XXXI

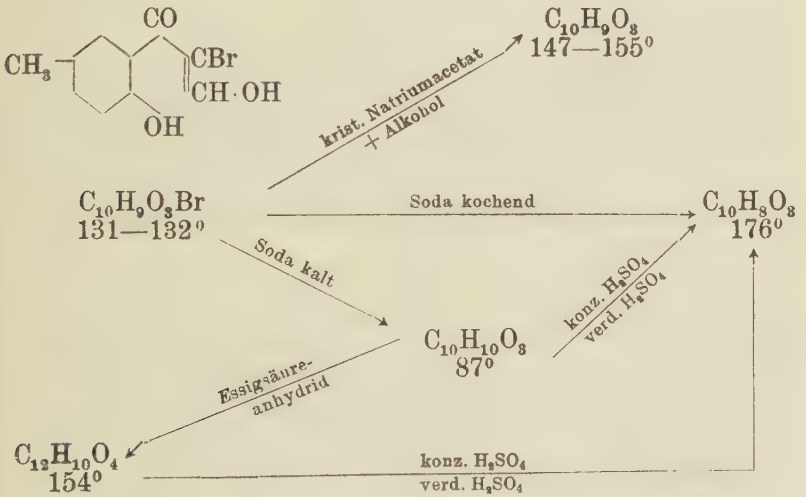
[16]) Dissertation Marburg 1924.

so konnte dies durch Rückverwandlung derselben in das 6-Methyl-3-brom-chromon unter Wasserabspaltung sichergestellt werden.

Die bromhaltige Oxymethylenverbindung XXXI geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, ja selbst beim Kochen mit Wasser unter Wasserabspaltung wieder in das 6-Methyl-3-brom-chromon über.

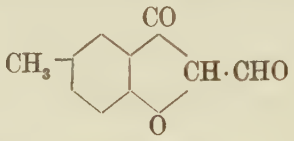
Beim Kochen mit kristallisiertem Natriumacetat in alkoholischer Lösung entsteht neben viel harzigen Produkten eine unscharf von 147—155° schmelzende Verbindung $C_{10}H_9O_3$.

Alkalien und Sodalösung gegenüber zeigt nun die bromhaltige Oxymethylenverbindung ein sehr merkwürdiges Verhalten. Während sie aus der Lösung in kaltem Alkali auf Zusatz von Säure unverändert wieder ausfällt, scheidet die Lösung in wäßriger Soda nach kurzem Stehen ein soda- und alkaliunlösliches



Produkt $C_{10}H_{10}O_3$ vom Schmelzpunkt 87° ab. Durch kochende Sodalösung erfolgt Umwandlung in ein bei 176° schmelzendes Produkt $C_{10}H_8O_3$, das aus dem bei 87° schmelzenden $C_{10}H_{10}O_3$

durch Ausfällen mit Wasser aus der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht. Bei Behandlung mit Essigsäureanhydrid bildet $C_{10}H_{10}O_3$ eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_4$ vom Schmelzpunkt 154°, die ebenfalls beim Behandeln mit konzentrierter wie verdünnter Schwefelsäure in das bei 176° schmelzende Produkt übergeht. Leider sind alle diese Substanzen nur spärlich zugänglich, so daß bisher nur die analytische Untersuchung durchgeführt werden konnte. Bezüglich der Natur des bei 87° schmelzenden Produktes besitzt man vorläufig noch gar keine Anhaltspunkte. Die Zusammensetzung des Produktes $C_{10}H_8O_3$ stimmt zwar mit der des 5-Methyl-cumaranon-aldehydes XXXII überein. Aber



XXXII

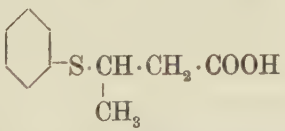
die Beständigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure und der im Vergleich zum entsprechenden Oxy-thionaphthen-aldehyd (F. P. 126—127°) hohe Schmelzpunkt lassen doch Zweifel aufkommen, ob es sich hier wirklich um einen Cumaranonaldehyd handelt. Alle diese Fragen sollen in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Experimenteller Teil.

β-Chlorbuttersäure.

Zu der von Cloves[17]) gegebenen Vorschrift für die Darstellung der β-Chlorbuttersäure aus Crotonsäure durch Anlagern von Chlorwasserstoff ist zu bemerken, daß die Verwendung von absolutem Äther nicht nötig ist. Zur Erhöhung der Ausbeute empfiehlt es sich, die mit Chlorwasserstoff gesättigte ätherische Lösung der Crotonsäure statt der angegebenen 24 Stunden 48 Stunden stehen zu lassen. Man erreicht so Ausbeuten von 97%.

β-[Phenyl-merkapto]-n-buttersäure.



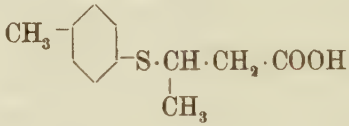
11 g Thiophenol werden in 125 ccm doppeltnormaler Natronlauge unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten gibt man nach und nach in Eiswasser gelöste 18,3 g β-Chlorbuttersäure unter Umschütteln hinzu. Sodann erhitzt man zunächst auf dem Wasserbade und schließlich auf freier Flamme, bis die Kondensation der beiden Komponenten beendet ist, was man am Ausbleiben der Disulfidfällung auf Zusatz von Ferricyankalium erkennt. Das beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure sich ausscheidende Öl

[17]) A. 319, 357 (1901).

wird mit Äther aufgenommen, der Ätherauszug mehrere Male mit Wasser durchgeschüttelt, um etwa durch Chlorwasserstoffabspaltung aus der β-Chlorbuttersäure während der Kuppelung gebildete Crotonsäure zu entfernen, und über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum geht ein dickflüssiges Öl vom Sp.$_{10}$ 185° über. Ausbeute: 11 g = 56% der Theorie.

0,1416 g Subst.	0,1700 g $BaSO_4$
$C_{10}H_{12}O_2S$	Ber. S: 16,34%
	Gef. S: 16,49%

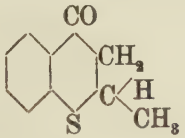
β-[p-Tolyl-merkapto]-Buttersäure.



Eine Lösung von 12,4 g p-Thiokresol in 25 ccm doppeltnormaler Natronlauge wird mit 18,3 g in Eiswasser gelöster β-Chlorbuttersäure in der Weise versetzt, daß man portionsweise abwechselnd β-Chlorbuttersäure und doppeltnormale Natronlauge zur eiskalten Thiokresollösung gibt. Nach einhalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad ist die Kondensation beendet. Man filtriert sodann von Verunreinigungen ab und fällt die β-[p-Tolylmerkapto]-n-buttersäure durch Zusatz verdünnter Salzsäure. Die sich ölig ausscheidende Säure wird mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Bei der Destillation unter vermindertem Druck geht bei 193° und 10 mm ein farbloses Öl über, das bei längerem Reiben und Abkühlen mit Äther-Kohlensäuregemisch erstarrt. Aus Petroläther erhält man die Säure in prismatischen Kristallen, die von 44° bis 45° schmelzen. Ausbeute: 12,1 g = 60% der Theorie.

0,1532 g Subst.	0,1704 g $BaSO_4$
$C_{11}H_{14}O_2S$	Ber. S. 15,25%; Gef. S.: 15,28%.

2-Methyl-thiochromanon.



8 g β-[Phenyl-merkapto]-n-buttersäure werden in 32 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Die hierbei auftretende Rotfärbung zeigt die Bildung des 2-Methyl-thiochromanons an. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen scheidet sich beim Aufgießen auf Eis ein schwach gelbliches Öl ab, das mit Äther aufgenommen wird. Zur Entfernung etwa unveränderter Säure wird mit Natronlauge durchgeschüttelt, sodann über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der nach Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand siedet unter 13 mm Druck bei 152°. Das durch Abkühlen mit Ätherkohlensäure schwer zum Erstarren gebrachte Öl schmilzt von 18 bis 19°. Ausbeute: 5 g = 60% der Theorie.

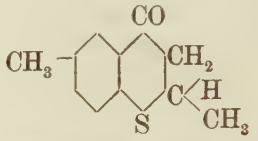
Zur Reinigung wird in der üblichen Weise in das Semicarbazon übergeführt. Aus Alkohol feine farblose Nädelchen, die beim schnellen Erhitzen von 167 bis 168° schmelzen.

0,0948 g Subst. 15,2 ccm N (20°, 746 mm, über Wasser)
$C_{11}H_{13}ON_3S$ Ber. N: 17,87%; Gef. N: 17,84%.

Aus dem reinen Semicarbazon regeneriert man das 2-Methyl-thiochromanon in der Weise, daß mit etwa 30%iger Schwefelsäure einige Zeit auf 70° erwärmt wird. Das sich abscheidende Öl wird nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen, der Ätherauszug mehrere Male mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt. Das so erhaltene reine 2-Methyl-thiochromanon geht als zähflüssiges Öl unter 13 mm Druck bei 152° über und zeigt nach dem Erstarren den gleichen Schmelzpunkt 18—19°.

0,1288 g Subst. 0,1696 g $BaSO_4$
$C_{10}H_{10}OS$ Ber. S: 17,99%; Gef. S: 18,08%.

2,6-Dimethyl-thiochromanon.



Nach halbstündigem Stehen scheidet eine Lösung von 15 g β-[p-Tolyl-merkapto-]-n-buttersäure in 60 g konzentrierter Schwefelsäure beim Aufgießen auf Eis ein bald erstarrendes Öl ab. Zur Entfernung etwa beigemengter unveränderter Säure wird die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen über frisch geglühtem Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers geht der Rückstand unter 20 mm Druck bei 179° über. Das nach dem Erkalten erstarrte 2,6-Dimethyl-thiochromanon kristallisiert aus Petroläther in feinen farblosen Nadeln, die von 64 bis 65° schmelzen. Ausbeute: 65%.

0,1284 g Subst. 0,1574 g $BaSO_4$

$C_{11}H_{12}OS$ Ber. S: 16,68%; Gef. S: 16,84%.

Mit Semicarbazid reagiert das 2,6-Dimethyl-thiochromanon unter Bildung eines Semicarbazons, das beim Umkristallisieren aus Alkohol in derben prismatischen Kristallen erhalten wird. Beim schnellen Erhitzen schmilzt es von 205 bis 206° unter Zersetzung.

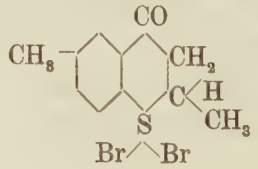
0,1080 g Subst. 16,3 ccm N (19°, 746 mm, über Wasser)

$C_{12}H_{15}ON_3S$ Ber. N: 16,86%; Gef. N: 16,90%.

Bromierung des 2,6-Dimethyl-thiochromanons.

Die Bromierung des 2,6-Dimethyl-thiochromanons führt über das 2,6-Dimethyl-thiochromanon-perbromid je nach Menge des angewandten Broms zum 3-Monobrom- bzw. zum 3,3-Dibromderivat.

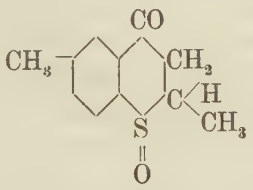
2,6-Dimethyl-thiochromanon-perbromid.



Das 2,6-Dimethyl-thiochromanon-perbromid konnte nur bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel erhalten werden.

1,9 g 2,6-Dimethyl-thiochromanon werden in 3 ccm Eisessig gelöst und in Eiswasser unterkühlt und sodann in einem Guß mit 1,6 g in wenig Eisessig gelöstem Brom versetzt. Nach kurzer Zeit kristallisiert das Perbromid als scharlachrotes Pulver aus. Es ist sehr unbeständig. An der Luft geht es unter Bromwasserstoffabspaltung in das 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon über. Eine analytische Untersuchung ist infolge der geringen Beständigkeit nicht möglich. Durch Einwirkung von Wasser geht es in das 2,6-Dimethyl-thiochromanon-sulfoxyd über.

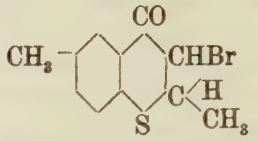
2,6-Dimethyl-thiochromanon-sulfoxyd.



Das aus 7 g 2,6-Dimethyl-thiochromanon gewonnene Perbromid wird nach dem Absaugen sofort mit ca. 200 ccm Wasser übergossen und das Ganze tüchtig durchgeschüttelt. Das 2,6-Dimethyl-thiochromanon-perbromid geht hierbei in Lösung. Nach einigen Stunden wird etwa abgeschiedenes Bromierungsprodukt durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Der so vorbehandelten Lösung entzieht man mit Chloroform das gebildete Sulfoxyd, das nach Verdampfen des Chloroformauszuges als zähes, bald erstarrendes Öl zurückbleibt. Das reine 2,6-Dimethyl-thiochromanon-sulfoxyd kristallisiert aus Petroläther in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 97—98°. Ausbeute: 4,5 g = 59% der Theorie.

0,1224 g Subst. 0,1362 g $BaSO_4$
$C_{11}H_{12}O_2S$ Ber. S: 15,40%; Gef. S: 15,28%.

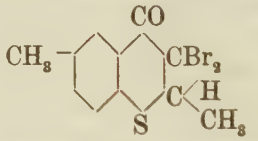
2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon.



Zu 11,5 g in der dreifachen Menge trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöstem 2,6-Dimethyl-thiochromanon fügt man unter Kühlung 9,7 g mit Schwefelkohlenstoff verdünntes Brom portionsweise so hinzu, daß die Bromwasserstoffentwicklung nicht zu heftig wird. Nach kurzem Stehen hinterbleibt beim Abblasen des Schwefelkohlenstoffs ein gelber fester Rückstand. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man sternförmig angeordnete Kristalle, die nach vorherigem Erweichen von 101° bis 102° schmelzen. Ausbeute: 10,5 g = 65% der Theorie. In konzentrierter Schwefelsäure tritt Lösung mit violettroter Farbe ein. Auf der Haut verursacht das Bromid heftiges Brennen.

0,1114 g Subst. 4,1 ccm n/10-$AgNO_3$ (nach Baubigny)
$C_{11}H_{11}OBrS$ Ber. Br.: 29,48%; Gef. Br: 29,41%.

3,3-Dibrom-2,6-dimethyl-thiochromanon.



Die Bromierung mit der doppelt molekularen Menge Brom geschieht in derselben Weise wie beim Monobromid. Die Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel bei der Bromierung vermindert im Gegensatz zu den Verhältnissen beim 6-Methyl-thiochromanon die Ausbeute wesentlich. Aus Benzol-Petroläther fahlgelbe Stäbchen vom Schmelzpunkt 111—112°. Ausbeute: 98%.

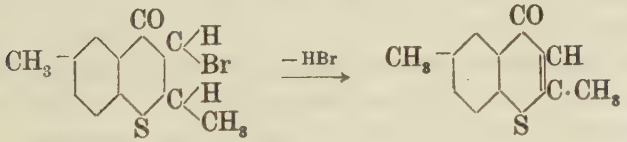
0,1210 g Subst. 0,0802 g $BaSO_4$
0,0922 g Subst. 5,24 ccm n/10-$AgNO_3$ (nach Baubigny)
$C_{11}H_{10}OBr_2S$ Ber. S: 9,16%; Gef. S: 9,10%
Ber. Br: 45,66%; Gef. Br: 45,42%.

Einwirkung halogenwasserstoffabspaltender Mittel auf die Bromderivate des 2,6-Dimethyl-thiochromanons.

Wasserfreies Natriumacetat und 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon.

Beim Eingießen des $^3/_4$ Stunden unter Rückfluß gekochten Ansatzes von 5 g 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon, 8 g wasserfreiem Natriumacetat und 50 ccm Eisessig in Wasser schied sich ein brauner harzartiger Niederschlag aus, der beim Verreiben mit den verschiedensten Lösungsmitteln nichts Festes abschied. Auch durch Vakuumdestillation konnte kein wohlcharakterisiertes Produkt gewonnen werden. Versuche, aus den in Benzol gelösten Schmieren durch Bromieren und Kochen mit Pyridin das schwerer lösliche 2.6, 2′.6′-Tetramethyl-3, 3′-dithiochromon zu gewinnen, verliefen ebenfalls ergebnislos.

Dimethylanilin und 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon.



6 g 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon werden $^1/_2$ Stunde lang mit der fünffachen Menge frisch destillierten Dimethylanilins unter Rückfluß gekocht. Beim Durchschütteln des erkalteten Ansatzes mit doppeltnormaler Schwefelsäure scheidet sich das durch Bromwasserstoffabspaltung gebildete 2,6-Dimethyl-thiochromon fest ab. Es wird nochmals mit frischer verdünnter Schwefelsäure verrieben, darauf mit Wasser nachgewaschen und nach scharfem Absaugen auf Ton abgepreßt. Trotz mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther bleibt das Produkt immer noch schwach rosa gefärbt. Erst beim Sublimieren im Vakuum erhält man farblose Nädelchen, die sich an der Luft bald wieder rosa färben. Schmelzpunkt 120—121°. Ausbeute: 3,3 g

= 94% der Theorie. In konzentrierter Schwefelsäure farblos mit blauer Fluoreszens.

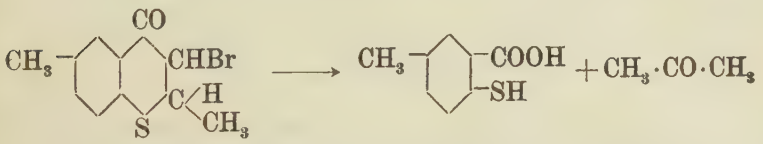
0,1172 g Subst. 0,1444 g $BaSO_4$
$C_{11}H_{10}OS$ Ber. S: 16,86%; Gef. S: 16,92%.

Natriumäthylat und 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon.

Eine Äthylatlösung aus 5 g Natrium und 75 ccm Alkohol versetzt man nach und nach mit 7 g 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon, wobei sich die Lösung dunkelviolett färbte. Bei halbstündigem Erhitzen unter Rückfluß schlug die Farbe mehr nach dunkelrot um. Nach Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf fielen aus der nach dem Erkalten filtrierten Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure sehr geringe Mengen eines flockigen Produktes aus, das nicht weiter untersucht wurde. Der bei der Wasserdampfdestillation als Hauptprodukt im Kolben hinterbleibende harzige Rückstand löste sich in Alkohol bei Gegenwart von Alkali mit violetter Farbe. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure schied die filtrierte Lösung eine grüngefärbte Verbindung aus, die auf Ton abgepreßt wurde. Aus dem salzsauren Filtrat hiervon fiel auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge wiederum ein grünlicher Niederschlag aus (1,6 g). Dieser Körper löste sich in verdünnter Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol mit tiefblauer Farbe unter Auftreten einer stark roten Fluoreszens, welche Erscheinung auch beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure beobachtet wurde. Eine Reinigung dieses Produktes durch Umkristallisieren oder Vakuumdestillation gelang nicht. Man versuchte deshalb die Isolierung des salzsauren Salzes in der Weise, daß man in die absolut ätherische Lösung trockenen Chlorwasserstoff einleitete. Das Produkt verschmiert aber hierbei. Wesentlich besser erhält man aus absolut ätherischer Lösung mit einem Fällungsgemisch von Perchlorsäure und Essigsäureanhydrid ein dunkelblaues Perchlorat, von dessen näherer Untersuchung allerdings vorläufig abgesehen wurde.

Die gleichen Produkte wie die für das 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon beschriebenen entstehen auch beim Erhitzen des 2,6-Dimethyl-thiochromons mit Äthylat.

Alkoholisch wäßrige Natronlauge und 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon.



Nach Versetzen von 6 g in 125 ccm Alkohol gelöstem 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon mit 75 ccm doppeltnormaler Natronlauge wird ca. 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Während dieser Zeit leitet man einen Wasserstoffstrom durch die Apparatur, der das gebildete Aceton mit fortnimmt. Zum Nachweis des Acetons wird der entweichende Wasserstoff durch eine wäßrige Lösung von salzsaurem p-Nitrophenyl-hydrazin geleitet, wobei die Lösung sehr bald das in feinen verfilzten Nädelchen kristallisierende p-Nitrophenyl-hydrazon des Acetons ausscheidet. Das bei 148° schmelzende Produkt identifizierte man durch Mischprobe mit einem Vergleichspräparat. Den durch Abtreiben mit Wasserdampf vom Alkohol befreiten Ansatz fällt man nach dem Filtrieren von ca. 0,5 g ausgeschiedenen 2,6-Dimethyl-thiochromon durch Zusatz von verdünnter Salzsäure. Der flockig ausgeschiedene Niederschlag wird auf Ton abgepreßt und aus Benzol umkristallisiert. Farblose derbe Nadeln, die nach vorherigem Erweichen von 155—157° schmelzen. Ausbeute: 2 g = 54% der Theorie, ohne Berücksichtigung des erhaltenen 2,6-Dimethyl-thiochromons. Wie für die unsubstituierte Thiosalicylsäure beschrieben, wird beim Zusatz von Ferrichlorid zur alkoholisch wäßrigen Lösung eine vorübergehende Blaufärbung beobachtet. Das Produkt ist spielend löslich in wäßriger Soda. Nach allem kann nur die 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure vorliegen.

0,103 g Subst. 0,1435 g $BaSO_4$
Ber. S: 19,06%; Gef. S: 19,13%.
0,1146 g Subst. 0,2408 g CO_2, 0,0502 g H_2O
$C_8H_8O_2S$ Ber. C: 57,11%; Gef. C: 57,32%
Ber. H: 4,80%; Gef. H: 4,90%.

Überführung in die entsprechende Disulfidsäure.

1,2 g der durch Spaltung des 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanons erhaltenen 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure werden unter Erwärmen in verdünnter Natronlauge gelöst und unter schwachem Erwärmen so lange mit Ferricyankaliumlösung versetzt, bis ein Überschuß des Ferricyankaliums durch Tüpfeln mit einer alkalischen Auflösung von Oxythionaphthen an der auftretenden Oxydation des letzteren zum Thioindigo erkennbar ist. Der nach dem Filtrieren beim Ansäuern ausfallende voluminöse amorphe Niederschlag wird mit Wasser nachgewaschen und auf Ton abgepreßt. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man bei langsamer Abkühlung farblose derbe Kristalle, die nach vorherigem Erweichen bei 291° schmelzen. Ausbeute: 1,1 g = 92% der Theorie.

0,0862 g Subst. 0,1212 g $BaSO_4$
$C_{16}H_{14}O_4S_2$ Ber. S: 19,18%; Gef. S: 19,31%.

Methyläthersäure der durch Spaltung des 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanons erhaltenen 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure:

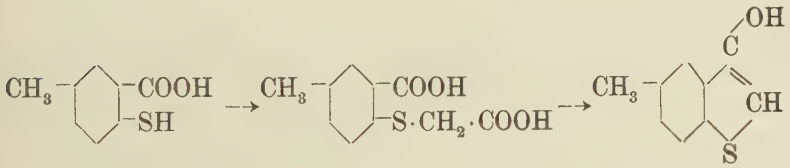
0,5 g 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure werden in doppeltnormaler Natronlauge gelöst und in der üblichen Weise durch Zusatz von 0,3 g Dimethylsulfat in der Wärme methyliert. Den beim Ansäuern ausfallenden Niederschlag kristallisiert man nach Umfällen aus Ammoniak aus einem Gemisch von Benzol-Petrol-

äther um. Feine farblose Blättchen vom F.P. 140—141° nach vorherigem Erweichen. Ausbeute: 0,3 g = 55% der Theorie.

0,0442 g Subst. 0,0564 g $BaSO_4$

$C_9H_{10}O_2S$ Ber. S: 17,60%; Gef. S: 17,53%.

Überführung der durch Spaltung des 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanons erhaltenen 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure in 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen.



Zur Darstellung der p-Tolyl-thioglykol-o-carbonsäure werden 3 g 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromanon in der oben beschriebenen Weise mit alkoholisch wäßriger Natronlauge gespalten. Die Lösung der dabei erhaltenen rohen 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure in doppeltnormaler Natronlauge wird mit überschüssiger Chloressigsäure, die in der äquivalenten Menge wäßriger Soda unter Eiskühlung zuvor gelöst ist, unter Erwärmen auf dem Wasserbade gekuppelt. Nach viertelstündiger Einwirkung wird filtriert und das Filtrat durch Zusatz verdünnter Salzsäure gefällt. Die in fast quantitativer Ausbeute ausgeschiedene p-Tolyl-thioglykol-o-carbonsäure kristallisiert aus viel Wasser in farblosen Stäbchen vom Schmelzpunkt 220° nach vorherigem Erweichen unter Zersetzung.

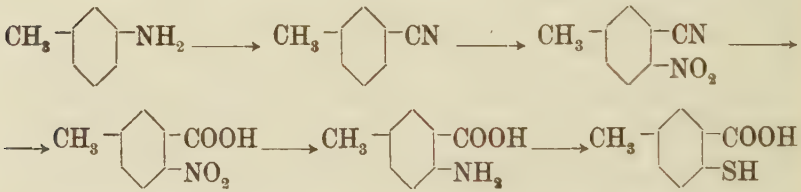
0,0912 g Subst. 0,0948 g $BaSO_4$

$C_{10}H_{10}O_4S$ Ber. S: 14,19%; Gef. S: 14,28%.

5 g Ätznatron werden nach Zusatz von etwas Wasser geschmolzen und die Temperatur der Schmelze auf etwa 140° gebracht. Hier beginnt man mit dem Eintragen von 0,5 g p-Tolyl-thioglykol-o-carbonsäure, schließlich erhitzt man unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers langsam auf 180° und

hält diese Temperatur ca. 1 Stunde. Aus der erkalteten Schmelze lassen sich nach dem Auflösen in Wasser und Ansäuern mit Schwefelsäure 0,1 g 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen mit Wasserdampf abtreiben. Das Produkt schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 100°. Den gleichen Schmelzpunkt besaß auch ein nach v. Auwers und Arndt[18]) aus p-Thiokresolmethyläther und Chloracetylchlorid gewonnenes 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen. Die Mischprobe beider Produkte schmolz ebenfalls bei 100°.

2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure aus 2-Amino-5-methyl-benzoësäure.



Bei der Verarbeitung von 10 g m-Tolunitril nach den Angaben von W. Findeklee[19]) erhielt man 1,8 g 2-Amino-5-methyl-benzoësäure; 4,2 g hiervon werden unter Erwärmen in 3,2 ccm konzentrierter Schwefelsäure, die mit 25 ccm Wasser verdünnt sind, gelöst und nach Aufgießen auf Eis durch Zusatz von 2,1 g Natriumnitrit in konzentrierter Lösung diazotiert. In die gekühlte Diazolösung werden sodann 6 g Schwefeldioxyd eingeleitet und aus der so erhaltenen Diazolösung durch Eintragen von Naturkupfer C der Stickstoff ausgetrieben. Das Naturkupfer C wird zuvor durch sorgfältiges Waschen mit Alkohol und Äther gereinigt. Das Ende der Stickstoffentwicklung erkennt man daran, daß das Naturkupfer C zu Boden sinkt und nicht mehr durch Stickstoffbläschen gehoben wird. Dem Filtrat vom eingetragenen Naturkupfer C entzieht man durch 10maliges Ausziehen

[18]) B. 42, 541 (1909).
[19]) B. 38, 3544 (1905).

mit Äther 2 g nicht ganz erstarrender Sulfinsäure. Die Auflösung der Sulfinsäure in Alkohol wird mit Chlorwasserstoff gesättigt und sodann durch Eintragen von Zinkstaub zur 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure reduziert, die sich nach Versetzen des Filtrates vom überschüssigen Zinkstaub mit Wasser ausscheidet. Zur Reinigung wird zunächst aus Sodalösung umgefällt und sodann aus Benzol umkristallisiert. Schmelzpunkt 155°. Eine Mischprobe mit der oben beschriebenen 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure vom Schmelzpunkt 155—157° zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Durch Kuppeln der aus der 2-Amino-5-methyl-benzoësäure erhaltenen 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure mit Chloressigsäure in der oben beschriebenen Weise wird p-Tolyl-thioglykol-o-carbonsäure vom Zersetzungspunkt 220° gebildet.

Orientierende Versuche über die vermeintliche 3-Methyl-6-merkapto-benzoësäure von F. Arndt[20]).

20 g nach den Angaben von F. Arndt gewonnenes 2,2-Dichlor-6-methyl-thiochromonol wurden in mehreren Malen mit insgesamt ca. 10—12 Liter Wasser ausgekocht. Hierbei hinterblieb schließlich ein kaum nennenswerter blaustichiger Rückstand — vermutlich 5,5'-Dimethyl-thioindigo —. Während die letzten wäßrigen Auszüge beim Erkalten reines farbloses Spaltprodukt vom Schmelzpunkt 224° (vermeintliche 3-Methyl-6-merkapto-benzoësäure von F. Arndt) ausschieden, lag in den Ausscheidungen der ersten ein Gemisch dieses Produktes mit dem 5-Methyl-thionaphthen-chinon vor. Die Abtrennung des 5-Methyl-thionaphthen-chinons erfolgte durch Behandlung des Gemisches mit Benzol, in dem das Chinon leicht, das andere Produkt sehr schwer löslich ist. Aus den so erhaltenen 9 g halogenfreien Verbindungen gewann man schließlich 4,5 g reines fragliches Produkt vom Schmelzpunkt 224°, das der Kürze halber im folgenden P 224 genannt wird.

[20]) B. 58, 1632 (1925).

Im Gegensatz zur oben beschriebenen 2-Merkapto-5-methylbenzoësäure löst sich das Produkt leicht nur in alkoholisch wäßriger Natronlauge, und zwar unter Gelbfärbung. Das nicht äußerst fein in Wasser suspendierte Produkt wird von Soda kaum nennenswert in der Kälte gelöst. Die Lösung in heißer wäßriger Soda ist nur schwach gelblich. Eisenchlorid färbt die alkoholisch wäßrige Lösung dauernd blaugrün. Bei Oxydationsversuchen der rein wäßrig alkalischen Lösung, die zur Gewinnung einer Disulfidsäure unternommen wurden, beobachtete man das Entweichen von Kohlenoxyd, und zwar lieferten 0,1 g ca. 0,6 ccm Kohlenoxyd bei 15° und 750 mm über Wasser. Eine Disulfidsäure konnte nicht erhalten werden. Beim Ansäuern der oxydierten Lösung schieden sich nur geringe Mengen von Flocken mit unerquicklichen Eigenschaften, die eine Reinigung nicht zuließen, ab. Diese Flocken erhält man auch nur bei Oxydation konzentrierter Lösungen. Bei Verwendung verdünnter Lösungen wird nach der Oxydation beim Ansäuern kaum etwas ausgeschieden. Das gleiche unerquickliche Produkt erhält man scheinbar bei der Oxydation der gelben natronalkalischen Lösung des 5-Methyl-thionaphthenchinons mit Ferricyankalium, nur daß hierbei kein Kohlenoxyd entweicht, während vorübergehende Rotfärbung der Lösung ebenfalls in beiden Fällen beobachtet wird.

Die analytische Nachprüfung von P 224 lieferte andere Werte als von F. Arndt angegeben.

	C	*H*	*S*
Arndtsche Werte:	57,2	4,5	19,1
Gefunden:	57,98	3,92	15,61
	58,16	3,59	15,56
	58,03	3,93	

Für das 6-Methyl-thiochromonol-sulfoxyd berechnet sich:
57,66% C, 3,88% H, 15,41% S.

Methylierung vom P 224.

Bei der Methylierung einer kleinen Probe mit Dimethylsulfat in natronalkalischer Lösung wurde eine nach zweimaligem Um-

kristallisieren bei 127° schmelzende, in wäßriger Soda leicht lösliche Säure erhalten. Vom weiteren Umkristallisieren wurde wegen Substanzmangel abgesehen. Arndt gibt für das von ihm erhaltene methylierte Produkt einen Schmelzpunkt von 134° an.

Arndtscher Wert: 17,4 % S
Gefunden: 12,04% S[21]).

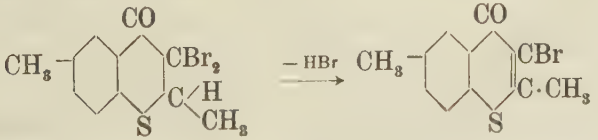
Kupplung von P 224 mit Chloressigsäure.

1,5 g in überschüssiger doppeltnormaler Natronlauge gelöstes P 224 wurden in der üblichen Weise mit 1,5 g Chloressigsäure gekuppelt. Beim Ansäuern fielen 1,5 g rohes Kupplungsprodukt aus, das aber noch größere Mengen unverändertes Ausgangsmaterial enthielt. Dieses konnte durch Behandeln mit heißem Alkohol entzogen werden. Hiernach hinterblieben 0,5 g einer in Soda leicht löslichen, bei 226° schmelzenden Säure.

0,4 g der so erhaltenen Säure trug man in ca. 140° heißer Ätznatronschmelze portionsweise unter gutem Rühren ein und steigerte die Temperatur langsam auf 180°, welche Temperatur man ca. 1 Stunde innehielt. Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten gelösten Schmelze ließ sich mit Wasserdampf keine Spur 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen abtreiben, als einziges Reaktionsprodukt erhielt man 0,15 g 2-Merkapto-5-methyl-benzoësäure.

Unterwirft man P 224 unter gleichen Bedingungen der Ätznatronschmelze, so wird beim Aufarbeiten des Ansatzes lediglich etwas 5-Methyl-thionaphthen-chinon erhalten, das sich allerdings erst nach einigem Stehen der angesäuerten gelösten Schmelze aus dem zunächst entstehenden schwach gelblichen Niederschlag bildet.

Einwirkung von Dimethylanilin auf 3,3-Dibrom-2,6-dimethyl-thiochromanon.



[21]) Ausgeführt vom chem. Labor. Dr. H. Weil, München.

Nach halbstündigem Erhitzen von 6 g 2,6-Dimethyl-3,3-dibrom-thiochromanon mit 30 g Dimethylanilin unter Rückfluß wird die dunkelbraune Lösung mit verdünnter Schwefelsäure kräftig durchgeschüttelt, wobei sich ein schließlich erstarrendes Öl abscheidet. Durch Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther unter Zusatz von Tierkohle erhält man dünne farblose Nädelchen, die von 134 bis 135,5° schmelzen. Ausbeute: 2,9 g = 63% der Theorie.

0,094 g Subst.	3,48 ccm n/10-$AgNO_3$ (nach Baubigny)
0,1334 g Subst.	0,1162 g $BaSO_4$
$C_{11}H_9OSBr$	Ber. Br: 29,7%; Gef. Br: 29,59%
	Ber. S: 11,91%; Gef. S: 11,96%.

Einwirkung von Natriumäthylat auf 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromon in der Kälte.

In die Auflösung von 3 g Natrium in 50 ccm Alkohol werden nach dem Erkalten portionsweise unter Umschütteln 2 g 2,6-Dimethyl-3-brom-thiochromon eingetragen. Die zuerst dunkelblaue Lösung wird nach einiger Zeit schmutzig rot, sie bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Der am andern Morgen ausgeschiedene Kristallbrei wird abgesaugt und auf Ton abgepreßt. In Natronlauge findet Lösung mit dunkel rotblauer Farbe statt. Aus dieser alkalischen Lösung werden beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure gelbbraune Flocken erhalten (0,8 g). Eine Reinigung des Produktes durch Umkristallisieren war nicht möglich. Das alkalische Filtrat vom am nächsten Morgen ausgeschiedenen Kristallbrei wurde durch Abtreiben mit Wasserdampf vom Alkohol befreit. Beim Ansäuern fiel nur ein sehr geringer Niederschlag aus, den man nicht näher untersuchte. Säuerte man das Filtrat direkt an, ohne zuvor den Alkohol abzutreiben, so fiel ein dunkelbrauner amorpher Niederschlag (0,9 g), der in alkoholisch wäßriger Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist. Von einer weiteren Untersuchung mußte auch hier wegen der schlechten Eigenschaften abgesehen werden.

Methylierung der bei der Spaltung des 3-Brom-6-methyl-thiochromanons erhaltenen alkalischen Lösung des Spaltproduktes mit Dimethylsulfat.

15 g 6-Methyl-3-brom-thiochromanon wurden nach Lösen in 250 ccm Alkohol mit 200 ccm doppeltnormaler Natronlauge versetzt und ca. eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtreiben des Alkohols mit Wasserdampf behandelte man die zurückbleibende filtrierte gelbe alkalische Lösung mit ca. 40 g Dimethylsulfat, trieb das abgeschiedene Öl mit Wasserdampf über und nahm es mit Äther auf. Die ätherische Lösung schüttelte man mehrere Male mit Ammoniak durch, um etwa überschüssiges Dimethylsulfat zu entfernen. Nach dem Trocknen über frisch geglühtem Natriumsulfat und Verdunsten des Äthers ging bei der Destillation unter 10 mm Druck bei 127° ein farbloses Öl vom Geruch des Dimethylanilins über. In konzentrierter Schwefelsäure war es mit roter Farbe löslich. Unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Natronlauge.

Ausbeute: 4 g.

I.	0,1232 g Subst.	0,3172 g CO_2,	0,0712 g H_2O
II.	0,1532 g „	0,3948 g „ ,	0,0892 g „
III.	20,310 mg „	53,000 mg „ ,	12,410 mg „
IV.	0,1478 g „	0,2104 g $BaSO_4$,	
V.	0,1494 g „	0,2100 g „	

	C	*H*	*S*
I. Gef.:	70,24%	6,47%	
II. Gef.:	70,3 %	6,52%	
III. Gef.:	71,19%	6,84%	
IV. Gef.:			19,55%
V. Gef.:			19,3 %

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode.

I. 11,105 g Benzol 0,2916 g Subst.
Depression: 0,76°

II. 15,468 g Benzol 0,260 g Subst.
Depression: 0,49°

	I	II
Mol.-Gew. gef.:	176	175

Verhalten des Dimethylsulfatproduktes gegen konzentrierte Schwefelsäure.

2 ccm des Spaltproduktes löste man ohne jede Vorsichtsmaßregel in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure, wobei Erwärmung eintrat. Nach einer Stunde goß man die rote Lösung auf Eis, nahm das ausgeschiedene Öl mit Äther auf und schüttelte hierauf mit verdünntem Ammoniak durch. Nach dem Trocknen über frisch geglühtem Natriumsulfat erhielt man bei der Vakuumdestillation unter 12 mm Druck ein bei 134° übergehendes gelbliches Öl, das sich in konzentrierter Schwefelsäure orangefarbig löste.

0,120 g Subst. 0,1052 g $BaSO_4$
Gef.: 12,04% S.

Durch Einwirkung von Semicarbazid konnte aus diesem Öl eine geringe Menge des von 179 bis 180° schmelzenden Semicarbazons des o-Aceto-p-thiokresol-methyläthers erhalten werden.

Eine kleine Probe des Öles blieb bei der Destillation über feuchtem Natronkalk unverändert. Ein Dimethylsulfatanlagerungsprodukt an einer aromatisch gebundenen S-CH_3-Gruppe[22]) konnte also nicht vorliegen. Gleichzeitig angestellte Versuche zur Darstellung von Anlagerungsprodukten des Dimethylsulfats vom o-Aceto-p-thiokresolmethyläther und 6-Methyl-thiochromanon zeigten, daß im ersten Falle ein solches Anlagerungsprodukt zwar erhalten werden kann, daß es aber nicht sehr beständig ist. Bei den Versuchen mit 6-Methyl-thiochromanon wurde dieses stets unverändert zurückerhalten.

Im Anschluß hieran stellte man noch folgende Versuche mit der alkalischen vom Alkohol befreiten Lösung des Spaltproduktes von 15 g 6-Methyl-3-brom-thiochromanon an: 75 ccm hiervon wurden angesäuert und das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf

[22]) Vgl. hierzu v. Auwers, B. 42, 2713 (1909).

übergetrieben. Beim Methylieren des übergegangenen Öles in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat erhielt man den o-Aceto-p-thiokresol-methyläther.

Die restlichen 225 ccm zersetzte man unter Eiskühlung durch Zusatz von Salzsäure und nahm das ausgeschiedene Öl mit Äther auf.

Eine Probe des beim Verdunsten des Äthers hinterbleibenden Öles lieferte mit Semicarbazid ein bei 202° schmelzendes Semicarbazon. Für das Semicarbazon des o-Aceto-p-thiokresols hat Schultze[23]) einen Schmelzpunkt von 199—200° angegeben.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes brachte man durch Durchschütteln der ätherischen Lösung mit Natromlauge wieder in wäßrig alkalische Lösung, von der ein Teil mit Dimethylsulfat behandelt, ein anderer Teil mit Ferricyankalium oxydiert wurde.

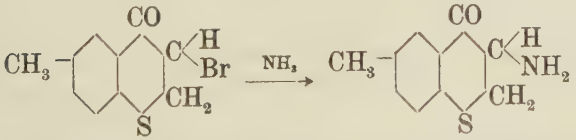
Die Behandlung mit Dimethylsulfat führte wieder zu dem schon beschriebenen Öl, das bei Einwirkung von Semicarbazid sehr wenig Semicarbazon vom Schmelzpunkt 232—234° ausschied, das aber nicht näher untersucht wurde.

Bei Oxydation mit Ferricyankalium erhielt man neben Spuren Thioindigo das Disulfid des o-Aceto-p-thiokresols. Aus Alkohol farblose Nadeln, die von 173 bis 174° schmelzen.

0,105 g Subst. 0,1468 g $BaSO_4$

$C_{18}H_{18}O_2S_2$ Ber. S: 19,41%; Gef. S: 19,2%.

6-Methyl-3-amino-thiochromanon.



In eine Lösung von 5 g 6-Methyl-3-brom-thiochromanon in 80 ccm absolutem Alkohol wird unter Eiskühlung bis zur Sättigung trockenes Ammoniakgas eingeleitet. Die hellrote Lösung bleibt über Nacht in einem verschlossenen Kolben stehen. Bei Zugabe von Wasser flockt ein gelber Körper aus, der zunächst auf Ton

[23]) Dissertation Marburg 1924 S. 69.

abgepreßt und sodann im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Aus einem Gemisch von Benzol-Petroläther erhält man feine gelblichgrüne Nadeln, die vor dem Schmelzen erweichen. Schmelzpunkt 67—68°. Ausbeute: 3 g = 80% der Theorie. Unlöslich in Alkali. In konzentrierter Schwefelsäure findet zuerst Lösung mit gelber Farbe statt, nach deren Verschwinden dann blaue Fluoreszens auftritt. Mit verdünnter Salzsäure erhitzt, erhält man das salzsaure 6-Methyl-thiochromon. Beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt entweicht Ammoniak.

Acetylierungsversuche ließen entweder das 6-Methyl-3-amino-thiochromanon unverändert oder führten unter Ammoniakabspaltung zum 6-Methyl-thiochromon. Viertelstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat läßt das 6-Methyl-3-amino-thiochromanon unverändert. Bei Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure entsteht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 55° 6-Methyl-thiochromon. Erhitzt man den Aminokörper mit Acetylchlorid und Pyridin eine Stunde und gießt die dunkelbraune Lösung in eiskalte 5%ige Schwefelsäure, so scheidet sich ebenfalls 6-Methyl-thiochromon ab.

0,0952 g Subst.	0,1162 g $BaSO_4$
0,0982 g Subst.	6,00 ccm N (17°, 757 mm, über Wasser)
$C_{10}H_{11}ONS$	Ber. S: 16,59%; Gef. S: 16,76%
	Ber. N: 7,25%; Gef. N: 7,00%.

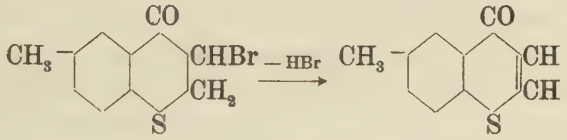
Kocht man die absolut alkoholische und mit Ammoniakgas gesättigte Lösung des 6-Methyl-3-brom-thiochromanons, so erhält man ebenfalls das 6-Methyl-3-amino-thiochromanon. Erhitzt man dagegen die mit wäßrigem konzentriertem Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des 6-Methyl-3-brom-thiochromanons, so entsteht unter Bromwasserstoffabspaltung das 6-Methyl-thiochromon.

Sättigt man die absolut alkoholische Lösung des 6-Methyl-thiochromons mit trockenem Ammoniak, so bleibt das 6-Methyl-thiochromon sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Kochen unter Rückfluß unverändert. Es findet also keine Anlagerung des Ammoniaks an das 6-Methyl-thiochromon zum 6-Methyl-3-amino-thiochromanon statt.

6-Methyl-3-brom-chromanon und Ammoniak.

Die Lösung von 8 g 6-Methyl-3-brom-chromanon in 50 ccm absolutem Alkohol wurde unter Eiskühlung mit trockenem Ammoniak gesättigt und blieb dann verschlossen 12 Stunden stehen. Auf Zusatz von Wasser fiel aus der dunkelroten Lösung ein dunkelrotes viskoses Öl aus, das nicht zum Erstarren zu bringen war und aus dem keine wohlcharakterisierte Verbindung erhalten werden konnte.

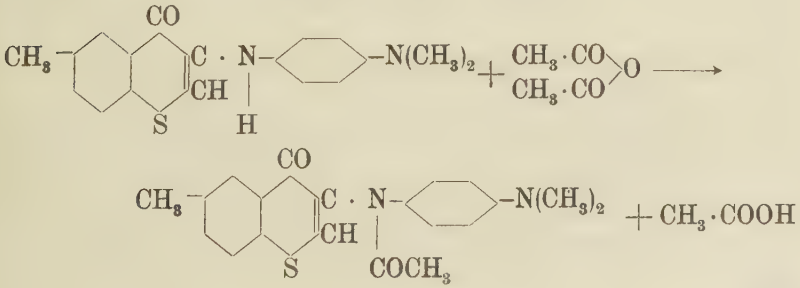
6-Methyl-3-brom-thiochromanon und Cyankalium.



Die Lösung von 5 g 6-Methyl-3-brom-thiochromanon in 50 ccm Alkohol wurde nach Zusatz von 2 g fein pulverisiertem Cyankalium eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Filtrieren vom gebildeten Bromkalium hinterließ das Filtrat beim Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbad ein braunes Öl, das nach der Vakuumdestillation erstarrte. Das aus Petroläther umkristallisierte Reaktionsprodukt war mit dem 6-Methyl-thiochromon identisch.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das p-Dimethyl-amino-anil des 6-Methyl-thiochromonols.

3-[N-Dimethylaminophenyl-N-acetyl-amino-]
6-methyl-thiochromon.



3,1 g des nach F. Arndt[24]) bereiteten p-Dimethyl-amino-anil des 6-Methyl-thiochromonols werden mit 5 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Steigrohr gekocht. Die rotbraune Flüssigkeit scheidet beim Versetzen mit Äther einen hellgelben Körper aus, der abgesaugt und mit Äther nachgewaschen wird. Das gelbe Produkt löst sich sehr leicht unter schwacher Rosafärbung in verdünnter Salzsäure. Aus dieser Lösung fällt bei Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge ein gelber Niederschlag, der nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen wird. Das Produkt ist schwer löslich in Benzol und Petroläther. Aus Alkohol kristallisieren schwach gelbliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 193°. Ausbeute: 3,2 g = 91% der Theorie. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt gelbe Färbung mit schwach grüner Fluoreszens. Unlöslich in Wasser. Bei Einwirkung von Semicarbazid entsteht kein Semicarbazon.

I. 19,92 mg Subst. 49,46 mg CO_2, 10,785 mg H_2O
II. 0,0524 g „ 0,1314 g CO_2, 0,0406 g H_2O
III. 0,1106 g „ 0,0728 g $BaSO_4$
IV. 0,1034 g „ 0,0712 g $BaSO_4$

$C_{20}H_{20}O_2SN_2$	*C*	*H*	*S*
I. Ber:	68,14	5,72	9,1%
Gef.:	67,74	6,06	
II. Gef.:	68,41	—	
III. Gef.:			9,04%
IV. Gef.:			9,46%

V. 0,1038 g Subst. 7,3 ccm N (18,5°, 744 mm, über Wasser)
Ber. N: 7,95%; Gef. N: 7,88%.

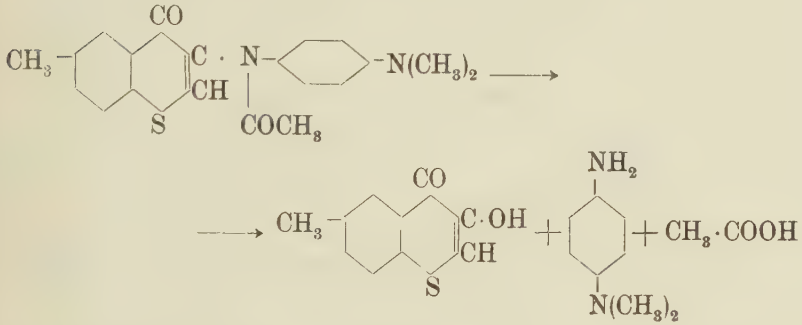
Molekulargewichtsbestimmung:
0,4832 g Subst.
Vol-Konstante des Chloroforms für den benutzten Apparat = 2700.

---

[24]) B. 56, 1278 (1923).

Depression:		0,382°	0,295°	0,265°	0,206°
Vol. in ccm:		9,2	10,8	12,7	15,2
Mol. Gew. gef.:		370	409	387	416
Mol. Gew. ber.:	352				
Subst. in g:	0,5166				
Depression:	0,471°	0,419°	0,374°	0,329°	0,294°
Vol. in ccm:	8	8,8	9,5	10,7	11,7
Mol. Gew. gef.:	370	378	390	396	405
Mol. Gew. ber.:	352				

Verseifung des 3-[-N-Dimethylaminophenyl-N-acetyl-amino-]-6-methyl-thiochromons mit 50%iger Schwefelsäure.



1 g des 3-[N-Dimethylaminophenyl-N-acetyl-amino]-6-methyl-thiochromons wird mit der zehnfachen Menge 50%iger Schwefelsäure 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein schmutziggrauer Niederschlag, der mit dem 6-Methyl-thiochromonol identisch ist. Schmelzpunkt 168—169°. 0,4 g.

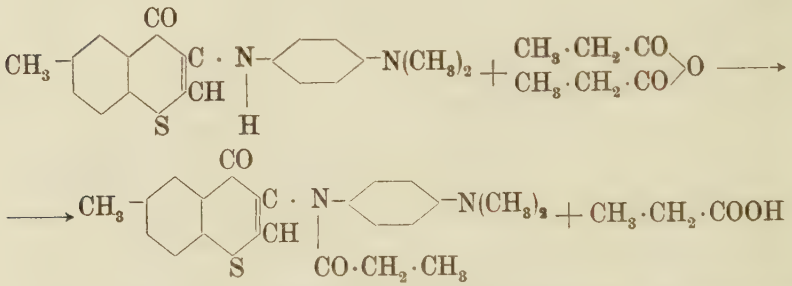
Nach Übersättigen des schwefelsauren Filtrates mit konzentriertem Ammoniak wird mit Äther aufgenommen und der rotbraune ölige Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Eine Siedepunktbestimmung ließ die geringe Sustanzmenge nicht zu. Das abgespaltene p-Amino-dimethylanilin wurde nach Nachweis durch die Methylenblaureaktion als Pikrat in ätherischer Lösung ge-

fällt und als solches durch Herstellung eines Vergleichspräparates identifiziert. Das Pikrat des p-Amino-dimethylanilins kristallisiert aus Wasser in langen gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 139°.

0,0872 g Subst. 14,4 ccm N (12°, 747 mm, über Wasser)
$C_{14}H_{15}O_7N_5$ Ber. N: 19,18%; Gef. N: 19,05%.

Das für die Herstellung des Vergleichspräparates nötige p-Amino-dimethylanilin wurde durch Reduktion von p-Nitroso-dimethylanilin mit Zinn und Salzsäure nach Wurster[25]) gewonnen und die ätherische Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure gefällt.

3-[N-Dimethylaminophenyl-N-propionyl-amino]-6-methyl-thiochromon.



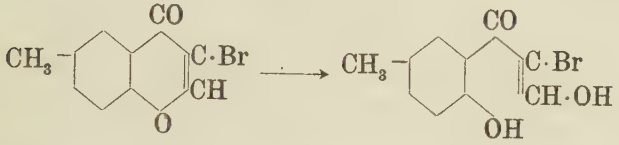
Das in analoger Weise wie das Acetylderivat gewonnene 3-[-N-Dimethylaminophenyl-N-propionyl-amino]-6-methyl-thiochromon kristallisiert aus Alkohol beim langsamen Abkühlen in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 157—158°. Ausbeute: 3,4 g = 93% der Theorie. Leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt gelbe Färbung mit schwach grüner Fluoreszens.

20,125 mg Subst. 50,485 mg CO_2, 10,875 mg H_2O
0,1199 g Subst. 8,2 ccm N (15°, 738 mm, über Wasser)
0,1128 g Subst. 0,0732 g $BaSO_4$

[25]) B. 12, 523 (1879).

$C_{21}H_{22}O_2N_2S$	*C*	*H*	*N*	*S*
Ber.:	68,81	6,05	7,65	8,75
Gef.:	68,44	6,05	7,71	8,91.

Äthylatspaltung des 6-Methyl-3-brom-chromons in der Kälte.



Die Versuche über Einwirkung von Äthylat auf das 6-Methyl-3-brom-chromon in der Kälte wurden in der von Schultze[26]) angegebenen Weise durchgeführt. Das aus Benzol in farblosen Prismen kristallisierende Produkt schmolz, wie angegeben, bei 131—132°, war alkalilöslich und gab mit Eisenchlorid in alkoholisch wäßriger Lösung keine Färbung. Die Elementaranalyse lieferte auf die Oxymethylenverbindung des ω-Brom-o-aceto-p-kresols stimmende Werte.

I. 20,545 mg Subst. 35,115 mg CO_2, 6,55 mg H_2O
II. 0,0986 g Subst. 0,1678 g CO_2, 0,0348 g H_2O
III. 0,1024 g Subst. 0,0742 g AgBr

$C_{10}H_9O_3Br$	*C*	*H*	*Br*
Ber.:	46,70	3,53	31,09
I. Gef.:	46,63	3,57	
II. Gef.:	46,43	3,95	
III. Gef.:			30,84

Kocht man die Oxymethylenverbindung des ω-Brom-o-aceto-p-kresols mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat oder mit Eisessig und wasserfreiem Natriumacetat, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser in derben Schuppen das 6-Methyl-3-brom-chromon ab. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 105°. Auch unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure und beim

[26]) Dissertation Marburg 1924.

Erhitzen über den Schmelzpunkt findet diese Rückverwandlung statt. Ebenso entsteht sogar beim Kochen mit Wasser aus der Oxymethylenverbindung des ω-Brom-o-aceto-kresols das 6-Methyl-3-brom-chromon. Durch Oxydation der Oxymethylenverbindung des ω-Brom-o-aceto-kresols in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd entsteht p-Kresotinsäure. Zu diesem Zweck versetzt man die alkalische Lösung des ω-Brom-o-aceto-p-kresols mit wenig 3%igem Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt gelinde. Hierbei erfolgt Farbumschlag von rot nach hellgelb. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man bromfreie sodalösliche Kristalle, die in verdünnt alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine rein violette Färbung geben. Schmelzpunkt 151°. Eine Mischprobe mit käuflicher Kresotinsäure schmolz ebenfalls bei 151°.

Umsetzungen der Oxymethylenverbindung des ω-Brom-o-aceto-p-kresols.

Löst man das ω-Brom-o-aceto-p-kresol unter gelindem Erwärmen in doppeltnormaler Soda, filtriert schnell und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so bekommt man das Ausgangsmaterial unverändert wieder zurück. Wird dagegen das ω-Brom-o-aceto-p-kresol in kleinen Anteilen mit Sodalösung verrieben, so scheiden sich nach vorübergehender Auflösung farblose Kristalle aus, die sich an der Luft allmählich rötlich verfärben. Beim sofortigen Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man feine farblose Nadeln, die sich an der Luft bräunen. Schmelzpunkt 87°. Die Verbindung ist alkaliunlöslich, halogenfrei. Ihre Dämpfe verbreiten einen stechenden Geruch.

I. 19,775 mg Subst. 49,095 mg CO_2, 9,505 mg H_2O
II. 0,0520 g Subst. 0,1293 g CO_2, 0,0256 g H_2O
III. 0,0570 g Subst. 0,141 g CO_2, 0,0262 g H_2O.

	C	*H*
I. Gef.:	67,73	5,38
II. Gef.:	67,84	5,51
III. Gef.:	67,49	5,14
Ber. $C_{10}H_{10}O_3$:	67,4	5,66

Aus der Lösung der Oxymethylenverbindung des ω-Brom-o-aceto-p-kresols in verdünnter Natronlauge fällt selbst nach Stehen über Nacht auf Zusatz von Mineralsäure das ω-Brom-o-aceto-p-kresol wieder unverändert aus. Leitet man jedoch in eine solche Lösung unter guter Kühlung Kohlendioxyd ein, so fällt zunächst eine geringe Menge eines roten klebrigen Niederschlages, der in der Kälte abfiltriert wird. Bei weiterem Einleiten von Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur scheidet sich das bromfreie sodaunlösliche Produkt vom Schmelzpunkt 87° ab. Ausbeute: 0,4 g aus 1,2 g ω-Brom-o-aceto-p-kresol. Kochte man 3 g in 30 ccm Alkohol gelöstes ω-Brom-o-aceto-p-kresol mit 6 g kristallisiertem Natriumacetat 12 Minuten unter Rückfluß und goß die rote Lösung in Eiswasser, so schied sich ein dem roten Phosphor in Farbe ähnelndes Produkt ab. Nach Abpressen auf Ton kristallisiert das im Vakuum getrocknete Produkt aus Benzin in orangegelben Kristallen. Schmelzpunkt 147° bis 155°. In Natronlauge sowie in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

20,47 mg Subst.: 50,616 mg CO_2, 9,135 mg H_2O
Gef.: C: 67,46; H: 4,99
Ber. $C_{10}H_9O_3$: C: 67,77; H: 5,12.

Umsetzungen mit der bei 87° schmelzenden Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$.

Löst man den Körper vom F.-P. 87° in wenig konzentrierter Schwefelsäure und fällt die schwach rot gefärbte Lösung dann wieder durch Zusatz von Wasser, so erhält man einen weißen voluminösen Niederschlag, der nach dem Absaugen und Auswaschen aus viel Wasser in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 176° kristallisiert. Löslich in Natronlauge und Soda, hieraus mit Salzsäure wieder unverändert fällbar. In verdünnt alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid hellweinrote Färbung.

19,935 mg Subst. 49,665 mg CO_2, 8,175 mg H_2O
Gef.: C: 67,97%; H: 4,59%
Ber. $C_{10}H_8O_3$: C: 68,14%; H: 4,58%.

Die gleiche Verbindung wird bei Einwirkung siedender wäßriger Sodalösung auf 6-Methyl-3-brom-chromon gebildet. Zu diesem Zweck erhitzt man 6-Methyl-3-brom-chromon mit doppeltnormaler Sodalösung und filtriert nach 3 Minuten langem Kochen die erkaltete rote Lösung von braunem Öl ab. Aus dem Filtrat fällt beim Ansäuern mit verdünnter Mineralsäure ein gelblich gefärbtes Produkt, das roh unter vorherigem Erweichen bei 147° schmilzt. Es enthält noch Halogen und zeigt mit Ferrichlorid in alkoholisch wäßriger Lösung eine weinrote Färbung. Kristallisiert man jedoch aus Wasser um, so erhält man die farblosen Nadeln der bei 176° schmelzenden Verbindung.

Werden 0,5 g der Soda-unlöslichen, bei 87° schmelzenden Verbindung $C_{10}H_{10}O_3$ 10 Minuten lang mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat erhitzt, so scheiden sich nach Zersetzen mit Wasser farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 150° bis 151° ab, die den beim Erwärmen auftretenden stechenden Geruch des Ausgangskörpers nicht mehr besitzen. Unlöslich in Natronlauge und Soda, aus Alkohol kristallisieren lange Nadeln vom Schmelzpunkt 154°.

21,48 mg Subst. 52,225 mg CO_2, 9,40 mg H_2O
Gef.: C: 66,33; H: 4,90
Ber. $C_{12}H_{10}O_4$: C: 66,03; H: 4,62.

Die beim Erwärmen mit wäßrigem Alkali entstehende gelbe Lösung scheidet nach der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Säurezusatz p-Kresotinsäure aus.

Umsetzungen mit der bei 154° schmelzenden Verbindung $C_{12}H_{10}O_4$.

Durch Auflösen der Verbindung $C_{12}H_{10}O_4$ in konzentrierter Schwefelsäure und nachträglichem Ausspritzen der blaßroten Lösung mit Wasser fällt ein flockiger Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus viel Wasser bei 176° schmilzt und mit der Verbindung $C_{10}H_8O_3$ identisch ist. Diese Verbindung entsteht auch schon beim Erhitzen mit doppeltnormaler Schwefelsäure.

Beim Erwärmen der natronalkalischen Suspension der Verbindung $C_{12}H_{10}O_4$ erfolgt Lösung mit gelber Farbe, aus der auf Zusatz von Säure ebenfalls der bei 176° schmelzende Körper $C_{10}H_8O_3$ abgeschieden wird.

Vorliegende Arbeit wurde von April 1924 bis September 1925 im hiesigen chemischen Institut unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. Krollpfeiffer ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Privatdozenten Dr. Krollpfeiffer

möchte ich auch an dieser Stelle für seine wohlwollende Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Auch möchte ich Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. v. Auwers für sein stets gütiges Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Ich, Ernst Hermann Gustav Sommermeyer, wurde geboren am 20. September 1896 zu Förderstedt bei Magdeburg als Sohn des Landwirts Hermann Sommermeyer und seiner Ehefrau Emma geb. Peters. Ich bin evangelischer Konfession und besitze die preußische Staatsangehörigkeit. Bis zum 9. Lebensjahre besuchte ich die Schule meines Geburtsortes, darauf die Bürgerschule und die Realschule in Magdeburg. Da meine Eltern Ostern 1911 nach Rügen übersiedelten, besuchte ich von da aus bis Kriegsausbruch die Oberrealschule zu Stralsund, die ich Ende August 1914 verließ, um als Fahnenjunker in das Inf.-Regt. 42 einzutreten. Im Februar 1919 erhielt ich durch ministeriellen Erlaß das Reifezeugnis. Als ich im Februar 1920 aus französischer Kriegsgefangenschaft zurückkehrte, wurde ich durch die unsicheren inneren politischen Verhältnisse Deutschlands gezwungen, meinen Abschied aus dem aktiven Dienst zu nehmen. Hierauf bezog ich im Sommer 1920 die Universität zu Greifswald, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Die beiden folgenden Semester ging ich nach München und war seit Oktober 1921 an der Universität zu Marburg immatrikuliert. Hier bestand ich im Juli 1922 das erste und im Februar 1924 das zweite Verbandsexamen. Die Doktorprüfung legte ich am 24. Februar 1926 ab; seitdem halte ich mich in Putbus a. Rügen auf, da ich bis jetzt ohne Stellung bin.

Meine Lehrer waren:

v. Auwers, v. Goebel, Graetz, Hönigschmid, Posner, Prandtl, Schaefer, Strecker, Thiel, Weigel, Willstätter, Krollpfeiffer, Ziegler.

Allen diesen sage ich an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank.